

УДК 543.272.1.

## ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТЕЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В МЕДИ НА ПРИБОРЕ ФИРМЫ ELTRA

С.Б.Шубина\*, Е.М.Пантелеева, Н.В.Рушкова  
 ЗАО СП «Катур-Инвест»  
 624091, Верхняя Пышма Свердловской обл., Ленина, 1  
 rem@elem.ru

\* ГНЦРФ ОАО «Уральский институт металлов»  
 620219, Екатеринбург, пр.Гагарина, 14  
 uim@dialup.utk.ru

По результатам исследования и аттестации стандартных образцов (СОП, ГСО) меди изучена и оценена погрешность определения кислорода и ее компоненты.

**Шубина Софья Борисовна** – ведущий научный сотрудник ГНЦРФ ОАО Уральский институт металлов, кандидат физико-математических наук.

**Область научных интересов:** спектральный анализ, определение газов в металлах, метрологические проблемы аналитического контроля; разработка и аттестация стандартных образцов.

**Автор 166 печатных работ.**

**Пантелеева Елена Михайловна** – начальник участка контроля продукции ЗАО СП «Катур-Инвест».

**Рушкова Наталья Викторовна** – начальник аккредитованной лаборатории участка контроля продукции ЗАО СП «Катур-Инвест».

**Область научно-производственных интересов:** контроль качества меди.

Приборы фирмы ELTRA для определения газообразующих примесей появились на мировом рынке сравнительно недавно (в начале 90-х гг.), а в России и странах СНГ получили распространение лишь в последние годы. Информация об опыте эксплуатации этих приборов, в том числе о погрешностях при производственном анализе, в отечественных публикациях отсутствует.

При совместной работе ЗАО СП «Катур-Инвест» и ОАО УИМ по аттестации стандартных образцов (СО) меди для определения кислорода (СОП, ГСО) накоплены достаточно представительные массивы данных, позволяющие достоверно оценить точность анализа на приборе фирмы ELTRA OH – 900.

Исследование однородности СО показало, что производственный продукт СП «Катур-Инвест» (медная катанка) обладает весьма высокой «микрооднородностью», т.е. однородностью в пределах каждого экземпляра СО [1]. Так для СОП с массовой долей кислорода 0,019 мас. % среднее квадратичное отклонение (СКО), характеризующее сходимость измерений ( $S_{\text{сх}}$ ), включающее «микронеоднородность», составило  $2,4 \cdot 10^{-4}$  мас. % или  $S_{\text{гсх}}^{-1} = 1,3$  отн. %, что весьма близко к рекламным характеристикам прибора. Отметим, что неоднородность в пределах всего материала СОП (пример-

<sup>1</sup> Здесь и далее индекс «г» добавляется, когда речь идет об относительном СКО.

но 20 погонных метров катанки диаметром 8 мм) СКО  $S_n = 0,8 \cdot 10^{-4}$  мас. % или  $S_{гн} = 0,4$  отн. %.

Таким образом, выбор материала для оценки погрешностей прибора представляется удачным, т.к. факторы, обычно влияющие на точность анализа [2] (прочность оксидов [3], неоднородность материала), практически несущественны.

По опыту предшествующих работ по аттестации ГСО сталей и сплавов на основе железа СКО сходимости определения кислорода, принципиально неотделимое от неоднородности в пределах экземпляра СО, оказывалось весьма существенным [4].

Для оценки погрешности и ее компонентов использовали материалы аттестации двух типов СОП и одного типа ГСО 7973-2001 (МГ-1) (массовые доли кислорода 0,02 – 0,03 мас. %), полученные на приборе фирмы ELTRA.

Анализ выполняли сериями, которые были разделены некоторым периодом времени. В каждой серии в течение смены выполняли по 30 определений кислорода; при этом в первой серии в начале эксперимента первые 15 результатов определений получены как среднее из трех параллельных анализов. В дальнейшем, благодаря хорошей сходимости, число параллельных анализов сокращено до двух.

Сходимость оценивали методом расчета погрешностей по большому числу малых выборок [5]. В итоге СКО  $S_{сх}$  оценено по массиву данных с числом степеней свободы  $f = 126$ , погрешность оценки весьма мала. Для СОП с содержанием кислорода ~ 0,03 мас. %  $S_{сх} = 4,8 \cdot 10^{-4}$  мас. % или  $S_{гсх} = 1,6$  %.

Сходимость определений, регламентируемая ГОСТ 13938.13-93 [6], составляет при этом  $\sigma_{сх} = 3,6 \cdot 10^{-3}$  мас. %, что почти на порядок хуже достигнутой в эксперименте.

Далее оценивали стабильность прибора следующим образом. Как указывалось, в каждой серии (в течение шести часов) выполнялось по 30 групп измерений кислорода. Для каждой серии вычисляли:

$\Delta$  – различие между результатами, полученными в начале и конце смены;

$\Delta_{\max}$  – максимальное различие между результатами, усредненными за каждый из шести часов измерений (чтобы снизить влияние случайной погрешности  $S_{сх}$ );

$S_{ст}$  – СКО, характеризующее стабильность определений, иными словами - воспроизводимость в течение рабочей смены.

Получены следующие усредненные по всем сериям результаты:

$$\Delta = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$$

$$\Delta_{\max} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$$

$$S_{ст} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ ас. \%}, \text{ или } 0,7 \text{ отн \%}$$

Таким образом, закономерной нестабильности в проведенных экспериментах не обнаружено, а ежедневная нестабильность по отношению к сходимости незначима:

$$S_{сх}^2 = 23,0 \cdot 10^{-8}; S_{ст}^2 = 4,3 \cdot 10^{-8}, \text{ критерий Фишера [5] } F = 4,3 / 23,04 \ll 1.$$

Воспроизводимость оценивали, сравнивая среднее между сериями:

$S_p = 4,4 \cdot 10^{-4}$  мас. %, или  $S_{пв} = 1,5$  отн. %. Воспроизводимость, рассчитанная по ГОСТ 13938.13-93, составляет  $S_p = 0,0053$ , что более чем на порядок хуже полученной экспериментально.

Таким образом, случайная погрешность и ее компоненты определения кислорода в исследуемом материале (медная катанка диаметром 8 мм с содержанием кислорода 0,02 – 0,03 мас. %) на приборе производства фирмы ELTRA оказалась существенно лучше, чем регламентируемая стандартом.

Систематическую погрешность оценивали, используя результаты анализа зарубежных СО, идентичных анализируемому материалу, а также результаты, полученные при аттестации ГСО 7973-2001 (МГ-1). В аттестации этого образца впервые участвовал прибор фирмы ELTRA наряду с обычно применявшимися приборами фирмы LECO [7] и др.

Анализировали CO AR 148 (США):

- аттестованное значение  $\bar{C}_A = (0,0498 \pm 0,0036)$  маса. %;

- получено при анализе ( $n = 10$ )  $C = 0,0495$  мас. %.

Для CO AR 149 (США):

- аттестованное значение  $\bar{C}_A = (0,0310 \pm 0,0004)$  мас. %;

- получено при анализе ( $n = 10$ )  $C = 0,0309$  мас. %.

Аттестованное значение ГСО 7973-2001 (МГ-1)  $C_A = 0,0268 \pm 0,0024$  [8].

Размах межлабораторных результатов:  $(0,0241 - 0,0293)$  % масс.

На приборе ELTRA получено  $0,0275$  мас. %.

Среднее значение результата ОАО УИМ (работчик, прибор LECO), которое, вероятно, ближе к истинному [8], составило  $(0,0272 \pm 0,0024)$  мас. %. Различие приведенных результатов для ГСО 7973-2001 (МГ-1) незначимо.

Наконец, при аттестации СОП получены следующие результаты:

$$C_A (\text{ELTRA, СП «Катур-Инвест»}) = 0,0289 \text{ мас. \%}$$

$$C_A (\text{LECO, ОАО УИМ}) = 0,0290 \text{ мас. \%}$$

Количество средних результатов в ОАО УИМ – 10, на предприятии СП «Катур-Инвест» – 100.

Таким образом, систематическая ошибка определения кислорода в исследованном диапазоне содержаний отсутствует.

Естественно, этот вывод верен при соблюдении правил градуировки прибора, процедуры под-

готовки проб по ГОСТ 13938.13-93 и требований к оперативному контролю точности анализа [1].

Приборы фирмы ELTRA могут быть использованы при аттестации Государственных стандартных образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Плинер Ю.Л. Метрологическое обеспечение контроля состава материалов черной металлургии: Справочник /Ю.Л.Плинер, В.И.Винник, Н.Г.Семенко, И.В.Сokolova и др. // М.: Металлургия, 1988. 288 с.
2. Вассерман А.М. Определение газов в металлах / А.М.Вассерман, Л.Л.Кунин, Ю.Н.Суровой // М.:Наука, 1976. 344 с.
3. Тихонов Б.С. Тяжелые цветные металлы и сплавы: В 3 т. М.: ФГУП «ЦНИИЭИцветмет», 2000. Т.1. 453 с.
4. Шубина С.Б. Точность определения кислорода и азота в сталях методом восстановительного плавления / С.Б.Шубина, В.В.Покидышев, М.Е.Трофимова // Заводская лаборатория. 1991. №12. С.16-18.
5. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.
6. ГОСТ 13938.13-93. Медь. Методы определения кислорода. М.: Изд-во стандартов, 1993. 20 с.
7. Шубина С.Б. Применение анализаторов фирмы LECO при аттестации Государственных стандартных образцов для определения газов в металлах / С.Б.Шубина, М.Е.Трофимова, Т.А.Крылова, А.А.Бальчугов // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, №2. С.194-201.

\* \* \* \* \*

---

#### ASSESSMENT OF ERROR OF ANALYSIS OF OXYGEN IN COPPER WITH ANALYZER BY ELTRA S.B.Shubina, E.M.Panteleeva, N.V.Rushkova

*Through research and attestation of reference materials the assessment of error of analysis of oxygen in copper is studied.*

---